

초음파로 페놀 분해 시 염소계화합물의 첨가와 음향 강도의 영향

임명희 · 손영규 · 양재근 · 김지형[†]

고려대학교 건축사회환경공학과

Effect of Power Intensity on the Phenol and Chlorinated Compounds Mixture Solutions by Ultrasound

Myunghee Lim · Younggyu Son · Jaekeun Yang · Jeehyeong Khim[†]

Department of Civil, Environmental & Architectural Engineering, Korea University

(Received 12 November 2007, Accepted 8 January 2008)

Abstract

Degradations of phenol and chlorinated compounds mixtures were studied with ultrasound of 20 kHz and 0.57, 1.14 W/mL. In presence of carbon tetrachloride (CT), degradation rate of phenol is faster than chloroform (CF), dichloromethane (DCM) and phenol solution. It is due to that CT generates of free chlorine (HOCl and OCl) from the sonochemical degradation and plays a role of hydrogen atom scavenger. CF and DCM are react with free chlorine, so amount of free chlorine is smaller than CT solution. The degradation rates of chlorinated compounds decreased with co-presence of phenol in the solution due to the distribution ultrasonic energy to both compounds. The measured chloride ion was lower than the theoretical concentration assuming complete degradation. This means not all the contaminants destructed went through complete degradation.

keywords : Carbon tetrachloride, Chloroform, Dichloromethane, Phenol, Power intensity, Sonochemistry

1. 서론

페놀(Phenol)과 사염화탄소(Carbon tetrachloride, CT)와 클로로포름(Chloroform, CF)은 미국 EPA(Environmental Protection Agency)에서 지정한 Priority Pollutant이다. 최근 초음파를 이용하여 수용액상의 오염물질을 분해하는 연구가 많이 진행되고 있다(Francony and Petrier, 1996; Guo et al., 2006; Hung and Hoffmann, 1998, 1999).

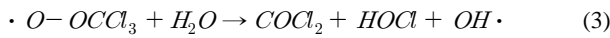
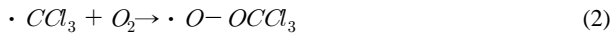
초음파를 수용액 상에 조사하면 공동화 기포(cavitation bubble)가 생성되는데, 공동화 기포의 내부 온도와 압력은 각각 5000 K, 1000 atm으로 고온, 고압의 극한 조건을 가지게 된다. 이러한 공동화 기포의 생성을 통해 오염물질이 분해되는 주요 메커니즘은 크게 두 가지로 나누어 생각할 수 있다. 첫 번째로 공동화 기포가 생성, 성장 그리고 파괴 과정을 거치면서 휘발성이 있는 물질은 버블 안으로 휘발되어 열분해(pyrolysis)에 의해 바로 분해가 일어나게 된다(Francony and Petrier, 1996; Guo et al., 2006; Hung and Hoffmann, 1998, 1999). 두 번째는 라디칼 반응(radical reaction)이다.

라디칼 반응은 버블 안과 버블과 액상의 계면에서 일어나며, 버블이 파괴되면서 액상으로 라디칼들이 빠져나와 휘발성이 낮은 물질과 결합하게 되어 분해가 일어나게 된다

(Guo et al., 2006; Hung and Hoffmann 1999). 하지만 초음파에 의해 오염물질이 분해되는 메커니즘은 주로 열분해 반응으로 상대적으로 휘발성이 낮은 물질의 경우에 반응속도는 느린 것을 대부분의 연구결과에서 확인할 수 있다.

초음파를 이용하여 페놀(Entezari et al., 2003; Mahamuni and Pandit, 2006; Wu et al., 2001)과 사염화탄소(Francony and Petrier, 1996; Hung and Hoffmann, 1998, 1999; Jennings and Townsend, 1961), 클로로포름(Guo et al., 2006; Hung and Hoffmann 1999; Jennings and Townsend, 1961; Shemer and Narkis, 2005)을 분해하는 연구가 많이 진행되고 있다. 하지만, 페놀의 경우 낮은 휘발성으로 분해속도가 낮기 때문에, 높은 주파수를 적용하거나(Drijver et al., 1999; Hung and Hoffmann, 1998), 다른 산화제를 첨가하거나(Chen and Smirniotis, 2002; Naffrechoux et al., 2000), AOP(advanced oxidation process)의 한 방법인 UV와의 혼합 적용(Dzengel et al., 1999; Naffrechoux et al., 2000) 등을 통해 효율을 향상시키는 연구들이 진행되고 있다. 또한 기존의 연구(Hua and Hoffmann, 1996) 중에서 사염화탄소와 p-nitrophenol(p-NP)을 혼합하여 실험하였을 때 사염화탄소가 분해되면서 생성되는 하이포아염소산 (HOCl)으로 초음파의 주요 분해 메커니즘인 열분해, 라디칼 반응 이외에도 또 다른 분해 요인을 확인하였고, HOCl의 생성으로 페놀의 분해가 촉진되는 것을 확인하였다. 다음에 HOCl의 생성 반응식을 나타내었다.

[†] To whom correspondence should be addressed.
hyeong@korea.ac.kr



따라서 본 연구에서는 사염화탄소를 포함하여 염소계화합물인 클로로포름, 디클로로메탄(dichloromethane, DCM)과 페놀과의 혼합실험에서 CF, DCM의 경우에도 페놀의 분해를 촉진시키는지 확인하였다. 또한 페놀의 분해 촉진 이유를 확인하고자 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄이 분해되면서 생성하는 유리염소의 양을 측정하였고, 각 실험에서 음향강도에 대한 영향을 알아보았다.

2. 연구방법

2.1. 실험 장치

초음파 발생 장치는 20 kHz의 주파수를 발생시키는 혼(horn) 형태인(혼 팁 면적이 1.1 cm²) Sonics & Materials사의 VCX750을 이용하였다. 음향강도를 0.57, 1.14 W/mL로 변화시켜 실험하였고, 반응 시간 동안 일정한 온도를 유지하기 위해 항온조에 반응기를 넣고 20±1°C로 조정하였다. 스테인리스스틸(SUS 316) 재질의 500 mL의 부피를 가진 반응기를 사용하였고, 반응기 상단 부분에 온도계를 설치하여 반응 중의 온도 변화를 확인하였다. 반응기 하단 부분에는 액상 시료의 추출부를 만들어 일정 시간마다 시료를 채취할 수 있도록 하였다. 실험 장치는 다음 Fig. 1과 같다.

2.2. 실험 방법

오염 물질은 사염화탄소(carbon tetrachloride, CT, Samchun), 클로로포름(chloroform, CF, Samchun), 디클로로메탄(dichloromethane, DCM, Samchun), 페놀(phenol, Samchun) 등을 사용하였다. 각 오염물질의 초기농도는 50 mg/L로 하여 실험하였다.

실험은 480 mL의 오염물질이 녹아있는 수용액을 담은 반응기를 항온수조에 넣고, 초음파를 가하면서 시간에 따른 오염물 농도변화를 확인하였다. 총 반응 시간은 120분으로 하였고 30분마다 스테인레스반응기를 water bath 밖으로 꺼내어 액상 시료를 추출한 후 다시 water bath에 넣고 실험을 진행하였다. 추출된 액상 시료는 각 오염물질의 농도, 유리 염소 농도와 염소이온 농도를 측정하였다.

사염화탄소, 클로로포름과 디클로로메탄의 경우 purge & trap unit(Teckmar Dohrmann, Velocity XPT, USA)이 장착되어있는 GC-FID(Agilent, 6890N)를 이용하여 분석하였다. 가스크로마토그래피의 캐리어 가스로 헬륨을 이용하였고, 오븐, 주입부, 검출부 온도를 각각 50, 150, 260°C로 하여 운전하였다. 염소계 화합물이 분해되면서 생성되는 유리 염소 농도는 DPD(N, N-diethyl-p-phenylendiamine) method를

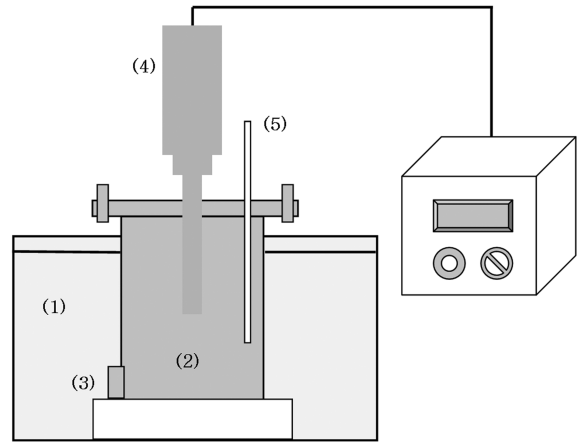


Fig. 1. Schematic of the batch reactor ((1) water bath, (2) sample bottle, (3) sampling port, (4) sonicator, (5) thermometer).

이용하여 Hach spectrophotometer(DR 2800)로 측정하였고, 염소 이온 농도는 ion chromatography(DX 500, Dionex, USA)를 사용하여 측정하였다. 시간에 따른 페놀의 농도변화는 Hach DR 2800 spectrophotometer를 이용하여 500 nm에서 Direct Photometric Method(5530 D, APHA, 1998)에 의해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 염소계 화합물의 혼합에 따른 페놀의 분해

초음파로 인한 페놀의 분해 실험에서 염소계화합물의 첨가에 따른 영향을 알아보기 위해 페놀 수용액에 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄을 각각 주입하여 실험하였다. 음향강도는 0.57 W/mL로 하였고, 그 실험 결과는 다음 Fig. 2와 같다.

염소계 화합물을 페놀 수용액에 첨가한 결과 사염화탄소의 경우에는 페놀의 분해를 촉진시켰지만 상대적으로 클로로포름, 디클로로메탄의 경우에는 페놀의 분해를 그다지 촉진

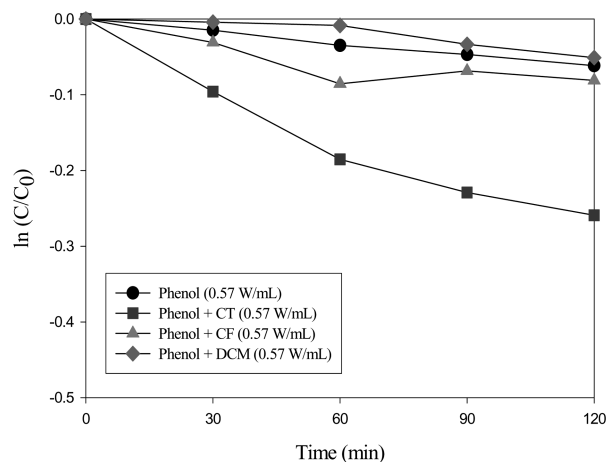


Fig. 2. Changes in phenol concentration by addition of chlorinated compounds (Power density : 0.57 W/mL).

진시키지 못하였다. 그 이유를 알아보기 위해 염소계 화합물이 분해되면서 생성되는 유리염소(Free chlorine)의 농도를 측정해 보았다. 유리염소의 농도는 하이포아염소산(HOCl), 하이포아염소산이온(OCl⁻)의 농도의 합으로 하이포아염소산의 pKa는 7.5로 본 실험에서의 액상의 초기 농도의 pH가 6.5 정도이고 실험 후 최종 pH가 3~4정도로 각각 유리염소 농도의 약 90%, 99%가 하이포아염소산 농도라고 판단된다. 염소계화합물의 분해로 생성되는 유리염소의 농도 결과를 다음 Fig. 3에 나타내었다.

사염화탄소의 경우 시간에 따라 유리염소의 농도가 증가하는 반면에, 클로로포름과 디클로로메탄의 경우에는 생성되는 농도가 상대적으로 낮은 것을 알 수 있다. 이것은 사염화탄소의 경우 충분히 산화된 상태이기 때문에 산화반응보다는 환원반응이 쉽게 일어나는 반면, 클로로포름과 디클로로메탄의 경우에는 산화와 환원반응이 동시에 일어나기 때문이다(Smith et al., 2006).

따라서 실제 생성되는 자유염소와 각 물질과의 분해 특성을 알아보기 위해 직접 인위적으로 차아염소산나트륨을 주입하여 초음파 반응 없이 염소계 화합물과, 페놀과의 반응 여부를 실험하였다. 그 결과, 사염화탄소의 경우에는 차아염소산나트륨과 반응하지 않는 반면, 클로로포름과 디클로로메탄의 경우에는 차아염소산나트륨과 반응하여 농도가 시간에 따라 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한 클로로포름과 디클로로메탄의 경우에는 페놀보다 차아염소산나트륨과 반응하는 속도가 빠른 것을 알 수 있었다. 따라서 사염화탄소의 경우에는 초음파로 인한 분해로 생성된 하이포아염소산이 페놀의 분해에 사용되어 분해를 촉진시키지만 클로로포름과 디클로로메탄의 경우에는 생성된 하이포아염소산이 자기 자신의 분해에도 사용되어 상대적으로 적은 양이 페놀의 분해에 사용되어 페놀의 분해를 촉진시키지 못한다.

하이포아염소산에 의한 페놀의 분해 실험의 경우, 사염화탄소의 분해로 생성된 하이포아염소산이 직접적으로 페놀의 분해에 미치는 영향을 알아보기 위해, 사염화탄소의 분해로 생성된 하이포아염소산을 페놀에 인위적으로 주입한

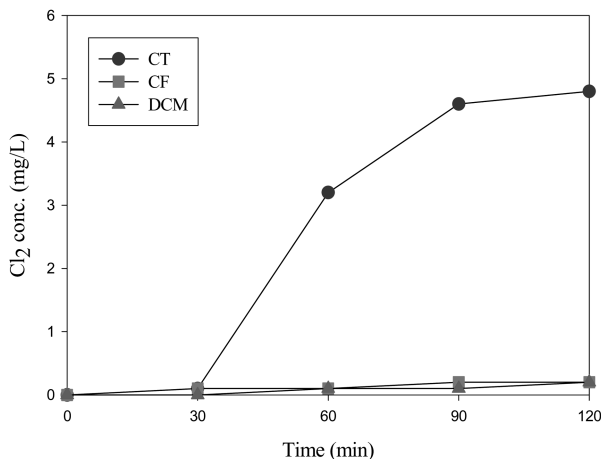
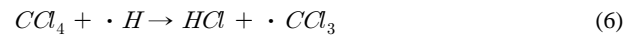
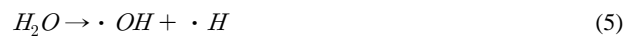


Fig. 3. The concentration of free chlorine during sonication of chlorinated compounds (Power density: 0.57 W/mL).

후 실험하였다. 그 결과 사염화탄소와 페놀과의 혼합실험보다 페놀의 분해속도가 느린 것을 확인할 수 있었다. 따라서 사염화탄소가 하이포아염소산을 형성시키는 것 이외에 페놀의 분해를 촉진시키는 이유가 존재함을 알 수 있다. 그것은 바로 사염화탄소가 수소 라디칼 스캐빈저(H radical scavenger)이기 때문이다(Zheng et al., 2005). 다음 반응에서처럼 물이 수소와 OH 라디칼로 나누어지는데(식 (5)) 사염화탄소가 수소 라디칼과 쉽게 반응하여(식 (6)), OH 라디칼(hydroxyl radical)이 다시 수소 라디칼과 반응하여 물이 되는 반응이(식 (7)) 줄어들기 때문에, 상대적으로 페놀과 반응할 수 있는 OH 라디칼이 많아져 페놀의 분해를 빠르게 한다. 이는 다른 논문의 결과에서도 일치한다.



따라서 페놀의 분해를 촉진시키는 두 가지 요인은 사염화탄소가 분해되면서 생성되는 하이포아염소산이 페놀의 분해를 촉진 시키고, 사염화탄소가 수소 라디칼 스캐빈저 역할을 하기 때문에 페놀이 OH 라디칼에 의해 분해되는 것을 유도하기 때문이다.

3.2. 페놀의 첨가에 따른 염소계 화합물의 분해

페놀의 첨가에 따른 염소계 화합물의 농도 변화를 다음 Fig. 4에 나타내었다. 염소계화합물은 단일 물질의 실험에서 분해되는 속도가 페놀과의 혼합 실험에서의 분해속도보다 빠른 것을 알 수 있었다. 이는 단일 물질과 혼합 물질 실험에서 동일한 음향 강도로 실험을 하였기 때문에 오염 물질의 농도가 늘어남에 따라 상대적으로 받는 에너지가 분산되기 때문이다.

염소계 화합물질의 반응 속도를 비교해 보면, 사염화탄소

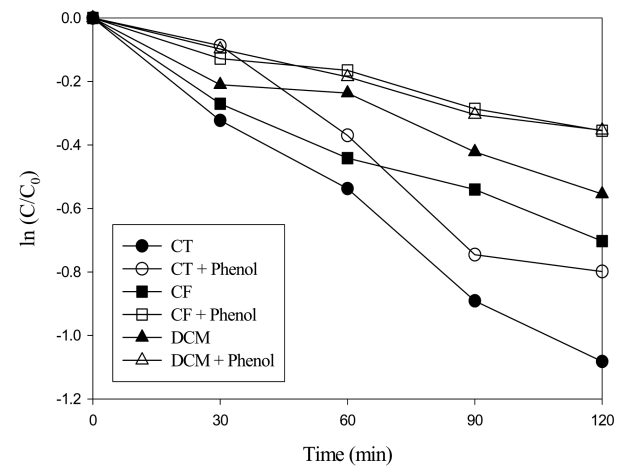


Fig. 4. Changes in chlorinated compounds concentration (Power density: 0.57 W/mL).

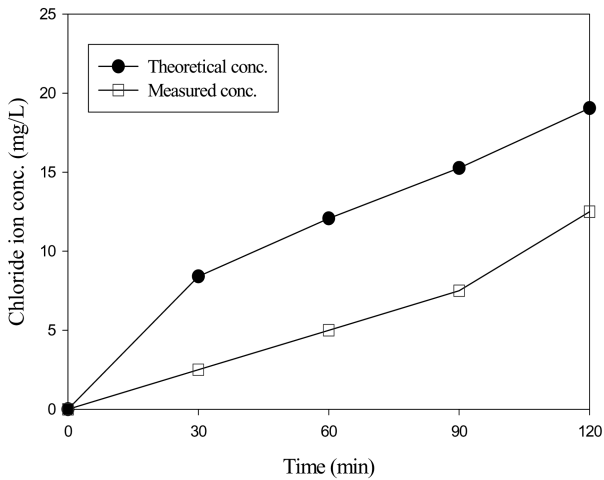


Fig. 5. Theoretical and measured concentration of chloride ion in DCM solution (Power density: 0.57 W/mL).

(0.0096 min⁻¹)가 클로로포름(0.0063 min⁻¹), 디클로로메탄보다 (0.0048 min⁻¹)에 비해 가장 빠른 분해 속도를 보이는 것을 알 수 있었다.

이것은 세 물질 중 사염화탄소가 헨리 상수(Henry's law constant)가 크기 때문이다. 버블 안으로 휘발되어 들어가는 속도가 빠르기 때문에 분해 속도 역시 빨라지게 되는 것이다. 이는 다른 연구의 결과와도 일치한다(Bhatnagar and Cheung, 1994; Guo et al., 2006; Hung and Hoffmann, 1999; Wu et al., 2001).

초음파로 인해 염소계 화합물을 분해할 경우 생성되는 염소 이온의 농도를 측정하여 다음 Fig. 5에 나타내었다. 시간에 따라 염소 이온의 농도가 증가하는 것을 알 수 있다(Hua and Hoffmann, 1996; Orzechowska et al., 1995). 이것은 사염화탄소, 클로로포름의 결과에서도 마찬가지였다. 하지만 이론적으로 디클로로메탄이 분해된 양이 완전하게 탈염소화되었다고 생각하여 계산된 양이 실제 측정 결과보다 높았다.

이론적으로 계산된 염소 농도는 디클로로메탄이 분해된 농도를 몰수로 바꾸어 디클로로메탄이 가지고 있는 2몰의 염소농도로 바꾸어 계산한 것이다. 이것은 실제 측정된 염소 이온과의 차이만큼 자유염소(Fig. 3)를 포함한 중간생성물(C₂Cl₄, C₂Cl₆ 등; Hung and Hoffmann 1998, 1999)이 생성되었기 때문이다.

3.3. 음향강도에 따른 각 물질의 분해

음향강도에 따른 영향을 알아보기 위해 2가지의 음향강도(0.57 W/mL, 1.14 W/mL)로 변화시켜 실험하였다. 그 결과를 다음 Fig. 6, 7에는 음향강도가 1.14 W/mL일 때의 페놀 및 염소계화합물의 결과를 나타내었고 Table 1에 단일 물질 실험 시 각 물질의 음향강도에 따른 분해 속도 상수를 나타내었다.

그 결과 음향 강도가 높을수록 분해 속도가 빨라지는 것을 알 수 있다. 이 결과는 다른 실험 결과에서도 마찬가지이다(Entezari et al., 1997). 페놀의 분해에서 음향강도가 증

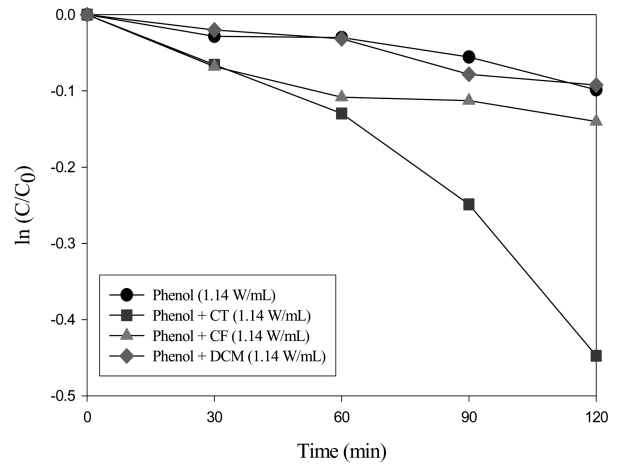


Fig. 6. Changes in phenol concentration (Power density : 1.14 W/mL).

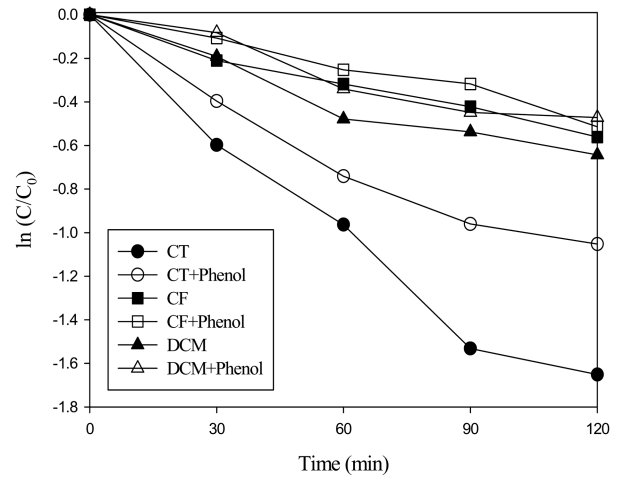


Fig. 7. Changes in chlorinated compounds concentration (Power density: 1.14 W/mL).

Table 1. The degradation constant by change of power density

Compounds	Degradation rate constant (min ⁻¹)	
	0.57	1.14
Phenol	5.2 × 10 ⁻⁴	7.3 × 10 ⁻⁴
CT	9.6 × 10 ⁻⁴	1.99 × 10 ⁻²
CF	6.3 × 10 ⁻³	1.52 × 10 ⁻²
DCM	4.8 × 10 ⁻³	5.9 × 10 ⁻³

가함에 따라 페놀만의 분해 실험에서도 반응 속도가 증가하였고, 염소계 화합물과의 혼합 실험에서도 반응 속도가 증가하는 것을 확인하였다.

페놀의 경우에서와 마찬가지로 음향강도가 증가함에 따라 세 가지 물질 (사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄) 모두 반응 속도가 빨라짐을 알 수 있다. 세 물질의 경우 모두 휘발성이 높은 물질이기 때문에 분해 반응이 주로 공동화 기포 안에서 일어나게 되는데, 음향 강도가 증가함에 따라서 기포의 수도 많아지고 버블의 크기도 커지기 때문

에 반응 속도도 빨라지게 된다(Hua et al., 1995; Mason and Lorimer, 1988).

4. 결론

초음파로 페놀의 분해 실험에서 음향 강도의 변화와 염소계 화합물(사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄 등)을 혼합하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 사염화탄소와 페놀의 실험에서 페놀의 분해를 촉진시키는 원인은, 사염화탄소가 분해되면서 생성되는 하이포아염소산과 사염화탄소가 수소 라디칼 스캐빈저 역할을 하기 때문이다.
- 2) 클로로포름과 디클로로메탄의 경우에는 분해되면서 하이포아염소산을 생성하지만, 자기 자신의 분해에도 하이포아염소산이 사용되기 때문에 상대적으로 페놀의 분해를 크게 촉진시키지 못한다.
- 3) 염소계화합물의 분해 속도를 비교해 보면 헨리 상수가 높은 사염화탄소(0.0096 min^{-1})가 클로로포름(0.0063 min^{-1}), 디클로로메탄(0.0048 min^{-1})에 비해 분해 속도가 가장 빨랐다. 휘발이 쉽게 되어 공동화 버블안에서의 반응이 빨리 일어나기 때문이다.
- 4) 초음파로 인한 분해 반응 중에 생성되는 염소이온 농도를 측정된 결과 시간에 따라 농도가 증가하는 것을 확인하였고, 완전한 탈염소화반응은 일어나지 않았다.
- 5) 음향강도가 증가할수록 버블의 수와 크기가 커지기 때문에 페놀($0.00052 \rightarrow 0.00073 \text{ min}^{-1}$), 사염화탄소($0.0096 \rightarrow 0.0199 \text{ min}^{-1}$), 클로로포름($0.0063 \rightarrow 0.0152 \text{ min}^{-1}$), 디클로로메탄($0.0048 \rightarrow 0.0059 \text{ min}^{-1}$) 등의 경우 반응 속도가 증가하는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

- APHA (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 20th edition.
- Bhatnagar, A. and Cheung, H. M. (1994). Sonochemical Destruction of Chlorinated C1 and C2 Volatile Organic Compounds in Dilute Aqueous Solution. *Environ. Sci. Technol.*, **28**(8), pp. 1481-1486.
- Chen, Y. and Smirmiotis, P. (2002). Enhancement of Photocatalytic Degradation of Phenol and Chlorophenols by Ultrasound. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**(24), pp. 5958-5965.
- Drijver, D., Langenhove, H. V. and Beckers, M. (1999). Decomposition of phenol and trichloroethylene by the ultrasound, H₂O₂, CuO process. *Wat. Res.*, **33**(5), pp. 1187-1194.
- Dzengel, J., Theurich, J. and Bahnemann, D. W. (1999). Formation of Nitroaromatic Compounds in Advanced Oxidation Processes-Photolysis versus Photocatalysis. *Environ. Sci. Technol.*, **33**(2), pp. 294-300.
- Entezari, M. H., Kruss, P. and Oton, R. (1997). The effect of frequency on sonochemical reactions III-dissociation of carbon disulfide. *Ultrasonics Sonochemistry*, **4**, pp. 49-54.
- Entezari, M. H., Petrier, C. and Devidal, P. (2003). Sonochemical degradation of phenol in water: a comparison of classical equipment with a new cylindrical reactor. *Ultrasonics Sonochemistry*, **10**, pp. 103-108.
- Francony, A. and Petrier, C. (1996). Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies-20 kHz and 500 kHz. *Ultrasonics Sonochemistry*, **3**, pp. 77-83.
- Guo, Z., Gu, C., Zheng, Z., Feng, R., Jiang, F., Gao, G. and Zheng, Y. (2006). Sonodegradation of halomethane mixtures in chlorinated drinking water. *Ultrasonics Sonochemistry*, **13**, pp. 487-492.
- Hua, I., Hochemer, R. H., Hoffmann, M. R. (1995). Sonochemical Degradation of p-Nitrophenol in a Parallel-plate near-field acoustical processor. *Environ. Sci. Technol.*, **29**(11), pp. 2790-2796.
- Hua, I. and Hoffmann, M. R. (1996). Kinetics and Mechanism of the Sonolytic Degradation of CCl₄: Intermediates and Byproducts. *Environ. Sci. Technol.*, **30**(3), pp. 864-871.
- Hung, H. and Hoffmann, M. R. (1998). Kinetics and Mechanism of the Enhanced Reductive Degradation of CCl₄ by Elemental Iron in the Presence of Ultrasound. *Environ. Sci. Technol.*, **32**(19), pp. 3011-3016.
- Hung, H. and Hoffmann, M. R. (1999). Kinetics and Mechanism of the Sonolytic Degradation of Chlorinated Hydrocarbons Frequency Effects. *J. Phys. Chem.*, **103**(15), pp. 2734-2739.
- Jennings, B. H., Townsend, S. N. (1961). The sonochemical reactions of carbon tetrachloride and chloroform in aqueous suspension in an inert atmosphere. *J. Phys. Chem.*, **65**(9), pp. 1574-1579.
- Mahamuni, N. N. and Pandit, A. B. (2006). Effect of additives on ultrasonic degradation of phenol. *Ultrasonics Sonochemistry*, **13**, pp. 165-174.
- Mason, T. J. and Lorimer, J. P. (1988). *Sonochemistry: Theory, applications and uses of ultrasound in chemistry*, Ellis Horwood Limited.
- Naffrechoux, E., Chanoux, S., Petrier, C. and Suptil, J. (2000). Sonochemical and photochemical oxidation of organic matter. *Ultrasonics Sonochemistry*, **7**, pp. 255-259.
- Orzechowska, G. E., Poziomek, E. J., Hodge, V. F. and Engelmann, W. H. (1995). Use of Sonochemistry in Monitoring Chlorinated Hydrocarbons in Water. *Environ. Sci. Technol.*, **29**(5), pp. 1373-1379.
- Shemer, H. and Narkis, N. (2005). Sonochemical removal of trihalomethanes from aqueous solutions. *Ultrasonics Sonochemistry*, **12**, pp. 495-499.
- Smith, B. A., Teel, A. L. and Watts, R. J. (2006). Mechanism for the destruction of carbon tetrachloride and chloroform DNAPLs by modified Fenton's reagent. *J. Contaminant Hydrology*, **85**, pp. 229-246.
- Wu, C., Liu, X., We, D., Fan, J. and Wang, L. (2001). Photosonochemical degradation of Phenol in water. *Wat. Res.*, **35**(16), pp. 3927-3933.
- Zheng, W., Maurin, M. and Tarr, M. A. (2005). Enhancement of sonochemical degradation of phenol using hydrogen atom scavengers. *Ultrasonics Sonochemistry*, **12**, pp. 313-317.